

Method for producing unitary oxidic layers on metallic substrates and apparatus for carrying out the process.

Patent Number:

Publication date: 1995-05-31

Inventor(s): LERCHE W DR (DE); EDENHOFER B DR (DE)

Applicant(s): IPSEN IND INT GMBH (DE)

Requested Patent: ☐ EP0655512, B1

Application Number: EP19940116881 19941026


Priority Number(s): DE19934339404 19931118

IPC Classification: C23C8/34

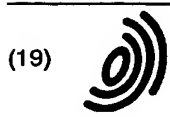
EC Classification: C23C8/34Equivalents: ☐ DE4339404, ES2149835T

Abstract

To achieve unitary (uniform) oxidic (oxidation) layers and defined surface properties, a process is provided for producing oxidic layers on metallic substrates subsequent to a nitridation (nitriding) or nitrocarburation process, in which the oxygen potential present in the oxidising atmosphere is continually determined, the measurement result is compared with a predetermined set value and, in the case of deviations, the oxidising

atmosphere is modified until the measurement result agrees with the set value. 

Data supplied from the esp@cenet database - I2



Eur päisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11) **EP 0 655 512 B1**

(12) **EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT**

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
19.07.2000 Patentblatt 2000/29

(51) Int. Cl.⁷: **C23C 8/34**

(21) Anmeldenummer: **94116881.7**

(22) Anmeldetag: **26.10.1994**

(54) **Verfahren zur Herstellung einheitlicher Oxidationsschichten auf metallischen Werkstücken und Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens**

Method for producing unitary oxidic layers on metallic substrates and apparatus for carrying out the process

Procédé pour la formation de couches d'oxydes unitaires sur des substrats métalliques et dispositif pour réaliser le procédé

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT CH DE ES FR GB IT LI SE

(30) Priorität: **18.11.1993 DE 4339404**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
31.05.1995 Patentblatt 1995/22

(73) Patentinhaber:
**Ipsen International GmbH
47533 Kleve (DE)**

(72) Erfinder:
• **Edenhofer, B., Dr.
D-47533 Kleve (DE)**

• **Lerche, W., Dr.
D-47533 Kleve (DE)**

(74) Vertreter:
**Stenger, Watzke & Ring
Patentanwälte
Kaiser-Friedrich-Ring 70
40547 Düsseldorf (DE)**

(56) Entgegenhaltungen:
**EP-A- 0 122 762 DE-A- 3 935 469
GB-A- 2 114 603 GB-A- 2 159 542**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung einheitlicher Oxidationsschichten auf metallischen Werkstücken im Anschluß an ein Nitrier- oder Nitrocarburierverfahren, wobei die Werkstücke nach dem Nitrieren oder Nitrocarburieren bei gegebener Temperatur für eine vorgegebene Zeit einer Oxidationsatmosphäre ausgesetzt werden.

[0002] Die gattungsgemäßen Verfahren werden zur Verbesserung des Verschleiß- bzw. des Korrosionswiderstandes der Oberflächen von Bauteilen aus Eisenwerkstoffen eingesetzt. Dabei wird das Nitrocarburierverfahren als besonderes Nitrierverfahren bei Temperaturen zwischen 570°C und 700°C durchgeführt. Dadurch wird der Verzug geringgehalten. Im Anschluß an das Nitrieren oder Nitrocarburieren werden die Werkstücke einer Oxidationsatmosphäre ausgesetzt. Man spricht von der sogenannten Nachoxidation. Durch die Nachoxidation können der Verschleißwiderstand und insbesondere der Korrosionswiderstand der nitrocarburierten Oberflächen noch erheblich gesteigert werden. Hierzu werden in Atmosphärenöfen die Werkstücke im Anschluß an das Nitrieren bzw. Nitrocarburieren in einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre oxidiert. Diese Nachoxidation findet normalerweise bei Temperaturen zwischen 500°C und 550°C statt, ist jedoch auf diesen Bereich nicht festgelegt. Zur Oxidation werden in erster Linie Luft, Wasserdampf, CO₂, Lachgas und Gemische aus diesen Gasen mit Stickstoff oder auch Ammoniak verwendet. Das Ziel der Nachoxidation ist es, die äußere Randschicht der Werkstücke, die im wesentlichen aus Eisennitriden bzw. Carbonitriden besteht, in eine dünne Eisenoxidschicht umzuwandeln. Im Idealfall wird eine Eisenoxidschicht der Form Fe₃O₄ angestrebt, das sogenannte Magnetit. Gewünschte Oxidationsschichtdicken liegen zwischen 0,5 und 2 µm bei einer vorwiegend korrosiven Beanspruchung, bzw. zwischen 1 und 3 µm im Falle einer vorwiegenden Verschleißbeanspruchung.

[0003] Wird zu lang, zu stark oder bei zu hohen Temperaturen oxidiert, so bilden sich zu dicke Oxid-schichten, die abplatzen können. Bei falsch eingestellter Oxidationswirkung der Oxidationsatmosphäre entstehen auch andere Eisenoxidmodifikationen, wie beispielsweise das Fe₂O₃ oder das FeO. Diese Eisenoxidmodifikationen verbessern das Korrosions- und Verschleißverhalten der Werkstücke nicht, sondern sie können es sogar verschlechtern. Die Einstellung solcher Eisenoxide ist daher bei der Nachoxidation zu vermeiden. Auch das Erzeugen zu dicker Fe₃O₄-Schichten kann gerade im Fall von Korrosionsbeanspruchung schädlich sein, wie die Praxis gezeigt hat. Die gezielte Einstellung der angestrebten Schichtmodifikation und Dickeneinstellung bei der Nachoxidation ist daher von besonderer Bedeutung.

[0004] Es ist im Stand der Technik bekannt, diese Schichtsteuerung über die Oxidationstemperatur

und/oder die Oxidationsdauer vorzunehmen. Im HTM 43, 1988, Heft 6, Seite 365 bis 372, ist "NIOX - ein modifiziertes Nitrocarburierverfahren mit anschließender Oxidation" von S. Pakrasi beschrieben. Hier wird eine einzuhaltende Temperatur von 520°C angegeben, in welcher die Werkstücke für eine Stunde lang in Wasserdampf behandelt werden. Gemäß einem anderen Verfahren, dem sogenannten "NITROTEC"-Randschichtbehandlungsverfahren, veröffentlicht von C. Dawes in TZ für Metallbearbeitung, Heft 6, 1984, wird eine Nachoxidation bei 570°C bis 580°C für 30 sec. beschrieben, wobei die Nachoxidation an Luft durchgeführt wird.

[0005] In der Praxis hat sich gezeigt, daß die Steuerung der Schichtmodifikation und Schichtdicke allein durch die Einstellung der Oxidationstemperatur und/oder der Oxidationsdauer sowie des gewählten Oxidationsmediums, d.h. beispielsweise Luft oder Wasser, nicht ausreicht, um einheitliche Oxidationsschichten und Oberflächeneigenschaften zu garantieren. Je nach Ofen, Werkstückoberflächenzustand und weiteren Faktoren werden unterschiedliche Nachoxidationsergebnisse erzielt. So hat sich gezeigt, daß die Nachoxidation an Luft nicht immer zu einheitlich gefärbten Oberflächen führt. Es können fleckig ausgebildete gebildete Oberflächen entstehen, obwohl vorgegebene Oxidationstemperaturen und Oxidationszeiträume eingehalten werden.

[0006] Davon ausgehend liegt der Erfindung die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Herstellung einheitlicher Oxidationsschichten der gattungsgemäßen Art dahingehend zu verbessern, daß definierte, einheitliche Oxidationsschichten und Werkstückoberflächeneigenschaften erzielt werden. Weiterhin soll eine Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens bereitgestellt werden.

[0007] Als technische Lösung dieser Aufgabe wird das erfindungsgemäße Verfahren dadurch weiterentwickelt, daß das in der Oxidationsatmosphäre vorhandene Sauerstoffpotential ständig bestimmt wird, das Meßergebnis mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen und bei Abweichungen die Oxidationsatmosphäre modifiziert wird, bis das Meßergebnis mit dem Sollwert übereinstimmt, wobei der Sollwert so festgelegt wird, daß das Sauerstoffpotential bei der gegebenen Oxidationstemperatur immer oberhalb der Entstehungsgrenze von Fe₃O₄-Oxid, aber unterhalb der Entstehungsgrenze anderer Eisenoxide liegt.

[0008] Durch die Regelung des Sauerstoffpotentials in der Oxidationsatmosphäre kann sichergestellt werden, daß keine unerwünschten Eisenoxidmodifikationen gebildet werden. Darüber hinaus sind die erzielten Ergebnisse immer einheitlich. Die Oxidschichten haben eine einheitliche Erscheinungsform und die Oberflächeneigenschaften sind definiert und problemlos nachbildbar.

[0009] Für die Einstellung des Sollwertes des Sauerstoffpotentials hat sich ein Bereich zwischen 1100 mV

und 800 mV bei Temperaturen von 450°C bis 650°C als geeignet erwiesen.

[0010] Mit Vorteil wird angegeben, daß dann, wenn das gemessene Sauerstoffpotential unterhalb des vorgegebenen Sollwertes liegt, weiteres Oxidationsmittel zugeführt wird. Liegt der gemessene Sauerstoffpotentialwert oberhalb des vorgegebenen Sollwertes, so wird gemäß einem Vorschlag der Erfindung die Zufuhr des Oxidationsmittels gestoppt. Alternativ oder zusätzlich kann der Oxidationsatmosphäre auch ein Reduktionsmittel zugeführt werden.

[0011] Auch sind Kombinationen der vorgeschlagenen Maßnahmen im Rahmen der Erfindung möglich. Gemäß einem Vorschlag der Erfindung wird bei Sollwertüberschreitungen die Oxidationsmittelwegschaltung und die Reduktionsmittelzuschaltung sowohl gleichzeitig als auch im Wechsel vorgenommen. Bei einer Sollwertunterschreitung wird gemäß einem Vorschlag der Erfindung die Oxidationsmittelzuschaltung und die Reduktionsmittelwegschaltung ebenfalls sowohl gleichzeitig als auch im Wechsel vorgenommen.

[0012] Als Oxidationsmittel wird in vorteilhafter Weise Luft, Wasser, CO₂, N₂O und dergleichen zugeführt, wobei diese genannten Oxidationsmittel einzeln aber auch im Rahmen von Gasmischungen aus diesen Komponenten zugeführt werden können.

[0013] Als Reduktionsmittel wird in vorteilhafter Weise H₂, NH₃, CH₄ oder CO vorgeschlagen. Auch diese Komponenten können einzeln oder als Gas Mischung verwendet werden.

[0014] Vorrichtungsseitig umfaßt eine Vorrichtung zur Nachoxidation nach dem Nitrocarburieren bzw. Nitrieren einen Atmosphärenofen, der eine Heizvorrichtung und wenigstens eine Gaszuführleitung aufweist. Üblicherweise weisen bekannte Atmosphärenöfen Umwälzvorrichtungen auf, welche das die Atmosphäre bildende Gas aus einem Chargenraum heraus, und entlang von Heizeinrichtungen oder Wärmetauschern wieder in den Chargenraum zurückführen.

[0015] Die erfindungsgemäße Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens zur Herstellung einheitlicher Oxidationsschichten auf metallischen Werkstücken ist dadurch weiterentwickelt, daß in der Ofenkammer eine Sauerstoffsonde angeordnet ist und daß eine Steuereinrichtung mit der Sauerstoffsonde verbunden ist, welche in Abhängigkeit von dem Meßwert die Gaszufuhr zum Atmosphärenofen regelt.

[0016] Mit dieser Sauerstoffsonde läßt sich verfahrensgemäß das Sauerstoffpotential zu jedem beliebigen Zeitpunkt bestimmen und in Abhängigkeit von der Zeit, der Temperatur und dgl. auswerten. Gemäß einer vorteilhaften Ausgestaltung der Erfindung wirkt die Steuereinrichtung auf im Bereich von Gaszuführungsleitungen liegende Ventile ein.

[0017] Eine besonders vorteilhafte vorrichtungssseitige Lösung zur Regelung des Sauerstoffpotentials während der Nachoxidation ist durch den Einsatz einer Endexo-Retorte gekennzeichnet. Derartige Retorten

sind zur Erzeugung von Trägergas bei Nitrocarburieren bereits bekannt. Mittels der Endexo-Retorte wird üblicherweise während der Nitrocarburierung Endogas hergestellt. Um die Endexo-Retorte für die Nachoxidation zu verwenden, braucht dann nur das Nitriermittel, beispielsweise das Ammoniak, abgeschaltet zu werden. Die Endexo-Retorte wird dann so geführt, daß bei Unterschreiten des Sollwertes des Sauerstoffpotentials in der Oxidationsatmosphäre die Erdgaszufuhr weggeschaltet, bzw. bei Überschreiten des Sollwertes die Erdgaszufuhr wieder zugeschaltet wird bei konstant bleibender Luftzuführung zur Retorte.

[0018] Weitere Vorteile und Merkmale der Erfindung ergeben sich aus der folgenden Beschreibung anhand der Figuren. Dabei zeigen:

Fig. 1 eine schematische Darstellung einer erfindungsgemäßen Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Nachoxidationsverfahrens;

Fig. 2 eine schematische Darstellung eines weiteren Ausführungsbeispiels einer Vorrichtung zur Durchführung des erfindungsgemäßen Nachoxidationsverfahrens und

Fig. 3 ein Schaubild zur Darstellung des angestrebten Regelbereiches.

[0019] In Fig. 1 ist ein an sich bekannter Atmosphärenofen 1 gezeigt, bestehend aus einem Ofengehäuse 2, welches auf einem Gestell 3 angeordnet ist. Im Inneren weist der Ofen 1 eine Ofenkammer 4 auf, welche einen Chargenraum 5 umfaßt. Ein Umwälzgebläse 6, welches von einem thermisch isolierten Antrieb 7 angetrieben wird, saugt aus dem Chargenraum das Atmosphären gas ab und wälzt es in den die Ofenkammer umgebenden Raum, in welchem nicht gezeigte Heizelemente angeordnet sind. Das Gas tritt dann mit der richtigen Temperatur wieder von unten in den Chargenraum 5 ein.

[0020] Der Atmosphärenofen 1 umfaßt eine Gaszuführleitung 8, in welche über entsprechende Ventile die jeweils erforderlichen Gase in den Ofenraum geführt werden. So kann beispielsweise über das Regelventil 9a NH₃, über das Regelventil 9b das Endo- bzw. Exogas, über das Regelventil 9c Stickstoff und über das Regelventil 9d Luft, Wasser oder ein sonstiges Oxidationsmittel zugeführt werden.

[0021] Zur Ermittlung des Sauerstoffpotentials in der Ofenkammer 4 ist eine Sauerstoffsonde 10 vorgesehen, mit welcher das Sauerstoffpotential gemessen wird. Von einer nicht gezeigten Steuervorrichtung wird der Meßwert mit einem Sollwert verglichen. Wird eine Abweichung festgestellt, können von der Steuervorrichtung 13 die jeweiligen Ventile 9a, 9b und 9d angesteuert werden, um die Oxidationsatmosphäre in der Ofenkammer 4 zu modifizieren.

[0022] Eine entsprechende Ausführungsform ist in Fig. 2 gezeigt. Der Atmosphärenofen 1 ist in der beschriebenen Weise aufgebaut. Die Figur zeigt die Verwendung einer sogenannten Endexo-Retorte. Anstelle der gezeigten Sauerstoffsonde 10 ist auch möglich, mittels einer Gasabfuhrleitung 12 ein sogenanntes Probegas abzuführen und außerhalb des Atmosphärenofens 1 mittels einer nicht gezeigten Sauerstoffsonde (λ -Sonde) zu messen. Über das Regelventil 9a kann beispielsweise Ammoniak über eine gesonderte Zufuhrleitung 8 in den Ofen eingebracht werden. Während der Nachoxidation bleibt dieses Ventil geschlossen. Über das Stellventil 9b wird Erdgas zugeführt. Überschreitet der gemessene Sauerstoffpotentialwert den Sollwert, wird das Ventil 9b geöffnet. Bei Unterschreiten des Sollwertes wird die Erdgaszufuhr weggeschaltet. Über die Sauerstoffquelle 11 und das Ventil 9c wird nur Oxidationsmittel der Ofenkammer 4 zugeführt.

[0023] Das in der Figur 3 gezeigte Schaubild zeigt den erfindungsgemäßen Regelbereich, welcher durch die Sollwertfestlegung eingehalten werden soll. Das Schaubild zeigt die Sauerstoffsondenspannung mV über der Temperatur in °C. Der gewünschte Bereich, bei welchem in der Oxidationsatmosphäre bei der gegebenen Oxidationstemperatur die Oxidation immer gerade oberhalb der Entstehungsgrenze von Fe_3O_4 -Oxid, aber regelmäßig unterhalb der Entstehungsgrenze der anderen Eisenoxide liegt, läßt sich, wie in Fig. 3 gezeigt, beispielsweise in dem Temperaturbereich von etwa 450°C bis etwa 650°C mit einer Sauerstoffsondenspannung zwischen etwa 1100 mV und 800 mV (schraffierter Bereich) angeben.

Bezugszeichenliste

[0024]

- 1 Atmosphärenofen
- 2 Gehäuse
- 3 Gestell
- 4 Ofenkammer
- 5 Chargenraum
- 6 Umwälzgebläse
- 7 Antrieb
- 8 Gaszufuhrleitung
- 9a Ventil
- 9b Ventil
- 9c Ventil
- 9d Ventil
- 10 Sauerstoffsonde
- 11 Sauerstoffquelle
- 12 Gasabfuhrleitung
- 13 Steuervorrichtung

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung einheitlicher Oxidations-

schichten auf metallischen Werkstücken im Anschluß an ein Nitrier- oder Nitrocarburierungsverfahren, wobei die Werkstücke nach dem Nitrieren oder Nitrocarburieren bei gegebener Temperatur für eine vorgegebene Zeit einer Oxidationsatmosphäre ausgesetzt werden, dadurch gekennzeichnet, daß das in der Oxidationsatmosphäre vorhandene Sauerstoffpotential ständig bestimmt wird, das Meßergebnis mit einem vorgegebenen Sollwert verglichen und bei Abweichungen die Oxidationsatmosphäre modifiziert wird, bis das Meßergebnis mit dem Sollwert übereinstimmt, wobei der Sollwert so festgelegt wird, daß das Sauerstoffpotential bei der gegebenen Oxidationstemperatur immer oberhalb der Entstehungsgrenze von Fe_3O_4 -Oxid, aber unterhalb der Entstehungsgrenze anderer Eisenoxide liegt.

- 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Sollwert für das Sauerstoffpotential zwischen 1100 mV und 800 mV bei Temperaturen zwischen 450°C und 650°C eingestellt wird.
- 3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß bei Unterschreiten des Sollwertes Oxidationsmittel zugeführt wird.
- 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Überschreiten des Sollwertes die Oxidationsmittelzufuhr gestoppt wird.
- 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Überschreiten des Sollwertes ein Reduktionsmittel zugeführt wird.
- 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Unterschreiten des Sollwertes die Reduktionsmittelzufuhr gestoppt wird.
- 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Überschreiten des Sollwertes die Oxidationsmittelwegschaltung und die Reduktionsmittelzuschaltung gleichzeitig oder im Wechsel vorgenommen werden.
- 8. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß bei Unterschreiten des Sollwertes die Oxidationsmittelzuschaltung und die Reduktionsmittelwegschaltung gleichzeitig oder im Wechsel vorgenommen werden.

9. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche

che, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxidationsmittel Luft H_2O , CO_2 und/oder N_2O enthält.

10. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß das Reduktionsmittel H_2 , NH_3 , CH_4 und/oder CO enthält.
11. Vorrichtung zur Durchführung des Verfahrens nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei das Nitrieren oder Nitrocarburieren und das anschließende Oxidieren in einem Atmosphärenofen (1) durchgeführt wird, welcher wenigstens eine Gaszufuhrleitung (8) aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ofenkammer (4) eine Sauerstoffsonde (10) angeordnet ist und daß eine Steuereinrichtung mit der Sauerstoffsonde verbunden ist, welche in Abhängigkeit von dem Meßwert die Gaszufuhr zum Atmosphärenofen (1) regelt.
12. Vorrichtung nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß die Steuereinrichtung die Gaszufuhr über Ventile (9a, 9b, 9d) regelt.
13. Vorrichtung nach einem der Ansprüche 11 oder 12, dadurch gekennzeichnet, daß im Bereich der Gaszufuhr (8) eine Endexo-Retorte angeordnet ist.

Claims

1. Process for producing uniform oxide layers on metallic workpieces following a nitration or nitrocarburisation process, wherein the workpieces are exposed to an oxidising atmosphere at given temperature for a preset time after nitration or nitrocarburisation, characterised in that the oxygen potential existing in the oxidising atmosphere is determined continuously, the measured result is compared with a preset theoretical value and in the case of deviations the oxidising atmosphere is modified until the measured result agrees with the theoretical value, wherein the theoretical value is fixed so that the oxygen potential at the given oxidising temperature always lies above the formation limit of Fe_3O_4 oxide, but below the formation limit of other iron oxides.
2. Process according to claim 1, characterised in that the theoretical value for the oxygen potential is set between 1,100 mV and 800 mV at temperatures between $450^\circ C$ and $650^\circ C$.
3. Process according to claim 1 or 2, characterised in that oxidising agent is supplied when the theoretical value is not reached.
4. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the supply of oxidising agent is stopped when the theoretical value is exceeded.

5. Process according to one of the preceding claims, characterised in that a reducing agent is supplied when the theoretical value is exceeded.
6. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the supply of reducing agent is stopped when the theoretical value is not reached.
7. Process according to one of the preceding claims, characterised in that when the theoretical value is exceeded the oxidising agent is disconnected and the reducing agent connected at the same time or alternately.
8. Process according to one of the preceding claims, characterised in that when the theoretical value is not reached the oxidising agent is connected and the reducing disconnected at the same time or alternately.
9. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the oxidising agent contains air H_2O , CO_2 and/or N_2O .
10. Process according to one of the preceding claims, characterised in that the reducing agent contains H_2 , NH_3 , CH_4 and/or CO .

11. Device for carrying out the process according to one of claims 1 to 10, wherein the nitration or nitrocarburisation and the subsequent oxidation is carried out in an atmospheric furnace (1) which has at least one gas supply line (8), characterised in that an oxygen probe (10) is arranged in the furnace chamber (4) and in that a control device is connected to the oxygen probe and controls the gas supply to the atmospheric furnace (1) as a function of the measured value.
12. Device according to claim 11, characterised in that the control device controls the gas supply via valves (9a, 9b, 9d).
13. Device according to one of claims 11 or 12, characterised in that an endexo retort is arranged in the region of the gas supply (8).

Revendications

1. Procédé destiné à la réalisation de couches d'oxydation homogènes sur des pièces métalliques suite à un procédé de nitruration ou de nitrocarburation, les pièces étant exposées après la nitruration ou la nitrocarburation durant un temps prédéterminé à une atmosphère d'oxydation à température donnée, caractérisé en ce que le potentiel oxygène présent dans l'atmosphère d'oxydation est déterminé en

- permanence, en ce que le résultat de mesure est comparé avec une valeur de consigne prescrite, et en ce que, lors d'écarts, l'atmosphère d'oxydation est modifiée jusqu'à ce que le résultat de mesure corresponde à la valeur de consigne, la valeur de consigne étant définie de telle sorte qu'à la température d'oxydation donnée, le potentiel oxygène soit toujours situé au-dessus de la limite de formation d'oxyde Fe_3O_4 , mais au-dessous de la limite de formation d'autres oxydes de fer.
2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à des températures comprises entre 450 °C et 650 °C, la valeur de consigne pour le potentiel oxygène est réglée entre 1 100 mv et 800 mv.
3. Procédé selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que de l'agent d'oxydation est amené lorsque la valeur de consigne n'est pas atteinte.
4. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amenée d'agent d'oxydation est stoppée lors d'un dépassement de la valeur de consigne.
5. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce qu'un agent de réduction est amené lors d'un dépassement de la valeur de consigne.
6. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'amenée d'agent de réduction est stoppée lorsque la valeur de consigne n'est pas atteinte.
7. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que lors d'un dépassement de la valeur de consigne, l'interruption de l'apport d'agent d'oxydation et l'apport d'agent de réduction sont effectués simultanément ou en alternance.
8. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, lorsque la valeur de consigne n'est pas atteinte, l'apport d'agent d'oxydation et l'interruption d'agent de réduction sont effectués simultanément ou en alternance.
9. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent d'oxydation contient de l'air, de l' H_2O , du CO_2 et/ou du N_2O .
10. Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'agent de réduction contient de l' H_2 , du NH_3 , du CH_4 et/ou du CO.
11. Dispositif destiné à la mise en oeuvre du procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, la nitruration ou la nitrocarburation, et l'oxydation consécutive, étant effectuées dans un four atmosphérique (1) comportant au moins une conduite d'amenée (8) de gaz, caractérisé en ce qu'une sonde d'oxygène (10) est disposée dans l'enceinte (4) du four, et en ce qu'un dispositif de commande est relié à la sonde d'oxygène, lequel règle l'amenée de gaz au four atmosphérique (1) en fonction de la valeur de mesure.
12. Dispositif selon la revendication 11, caractérisé en ce que le dispositif de commande règle l'amenée de gaz par l'intermédiaire de vannes (9a, 9b, 9d).
13. Dispositif selon l'une des revendications 11 ou 12, caractérisé en ce qu'une cornue Endexo est disposée dans la zone de l'amenée (8) de gaz.

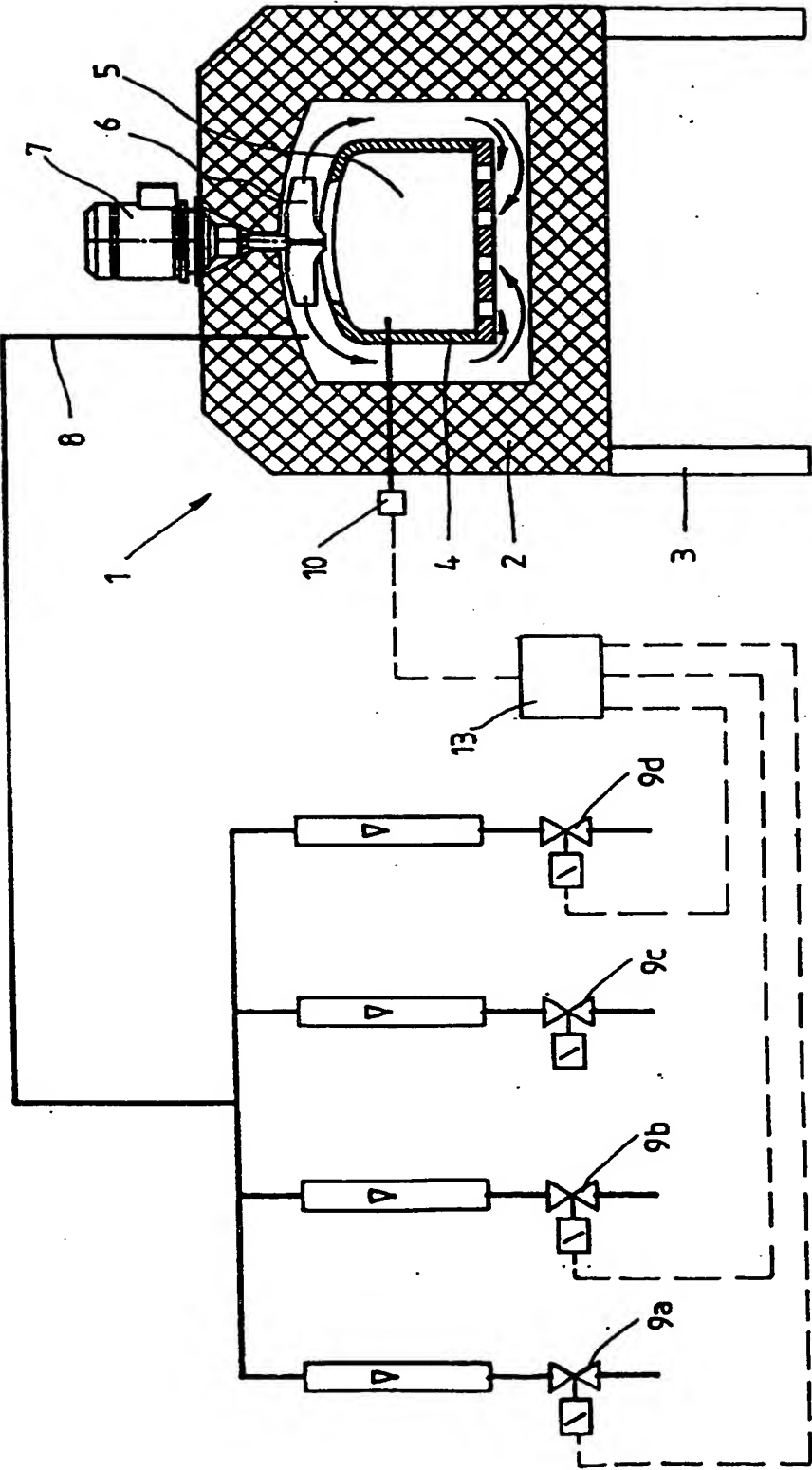


Fig.1

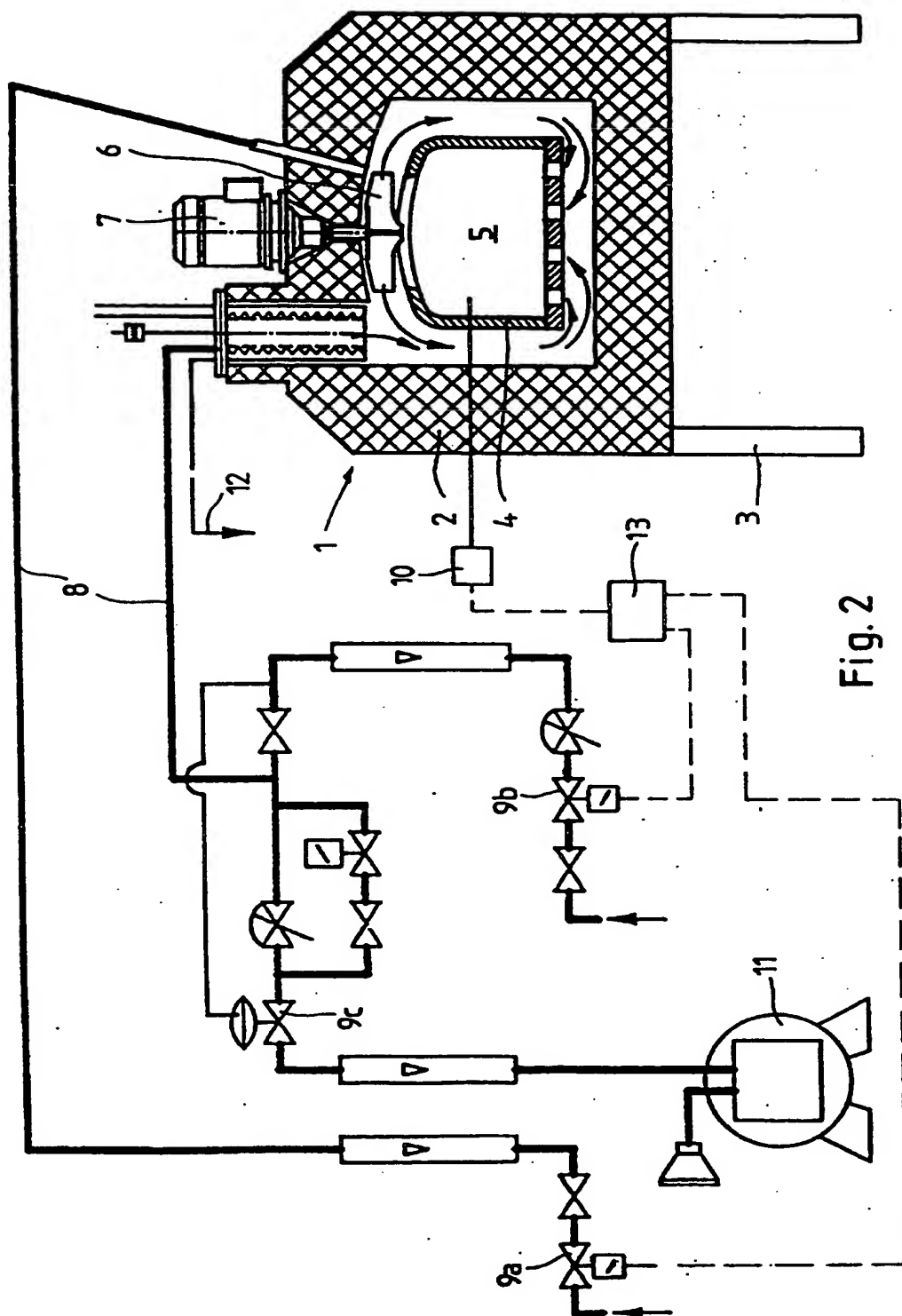


Fig. 2

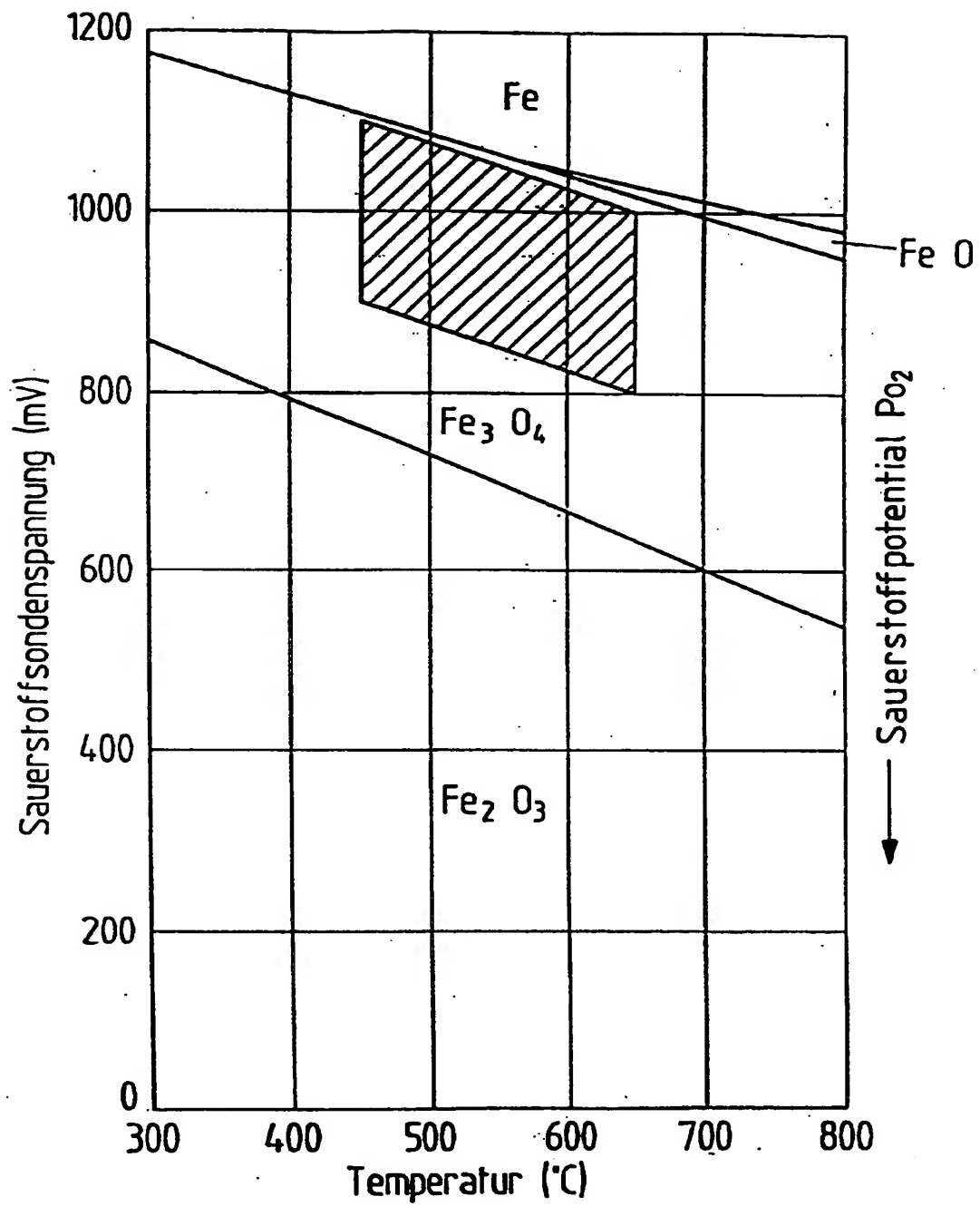


Fig. 3